

## 산소발생 과전압에 미치는 $Ru_xTi_{1-x}O_2/Ti$ 전극의 $RuO_2$ 피복량의 영향

全 慶 洙 · 康 卓  
서울대학교 공과대학 금속공학과

### Effects of Loading Amount of $RuO_2$ on the Oxygen Evolution Overvoltage at $Ru_xTi_{1-x}O_2/Ti$ Electrodes

Kyung-Soo Jeon and Tak Kang

*Department of Metallurgical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742*

The oxygen evolution reaction(OER) on the  $RuO_2$  coating Ti electrodes in 1M  $ZnSO_4+1M H_2SO_4$  solutions was studied to investigate the effect of  $RuO_2$  contents. To prepare the anode, solutions of  $RuCl_3$  and  $TiCl_3$  were applied on the Ti plates and decomposed to oxides by heat treatment in air. The overvoltages for the oxygen evolution decrease linearly as the content of ruthenium in the coatings increases. The linear correlation between the effective surface area and the loading amount of  $RuO_2$  on the electrodes clearly demonstrates that the oxygen evolution occurs not only at the surface of the electrode but also inside the pores of the oxide coatings.

#### 1. 서 론

산소발생 반응은 아연, 구리 등을 전해채취하거나 도금할 때, 그리고 음극방식의 양극반응으로 사용되고 있다. 이때 주로 쓰이는 양극 재료로는 납 합금 양극과 백금 도금 티타늄 양극 등이 있다. 납 합금 양극은 주로 금속의 전해채취 공정에 이용되는데 높은 산소발생 과전압이 문제가 되고 있으며 1960년에 개발된 백금 피복 티타늄(혹은 탄탈륨) 전극의 경우엔 높은 마모율과 전극 전위, 급격히 일어나는 부동화 등이 문제가 되고 있다.<sup>1)</sup> 반면에 1969년에 개발된  $RuO_2$  피복 티타늄 전극은 양극재료가 갖추어야 할 조건을 만족시키는 우수한 재료로 1970년대 중반부터 DSA(Dimensionally Stable Anode)라는<sup>2)</sup> 상품명으로 주로 염수 전해공정,  $Cl_2$

생성, 금속 전해석출, 유기물 전해 합성, 전해음극 방식 등을 위한 불용성 양극으로 사용되고 있다.<sup>1,3)</sup> 그러나 이 전극은 산성 용액에서 산소발생을 양극반응으로 이용하는 금속의 전해채취에는 아직 응용이 되지 않고 있다. 이는 모재와 피복 산화물간의 화학적 안정성 등에 개선되어야 할 점이 남아 있으며 고가인 관계로 아직은 주로 염수 전해와 전해 합성 등의 비교적 고급 공정에만 사용되고 있다.

따라서 이 연구에서는 경제성과 모재인 티타늄 전극과 피복 산화물간의 화학적 안정성을 증대하기 위하여  $TiO_2+RuO_2$ 와의 혼합산화물을 티타늄 전극 위에 피복한 전극의 산성 용액에서의 산소발생 거동을 조사하여 금속의 전해채취와 같은 저급 공정에도 적용될 수 있는지를 연구하였다. 아울러 산화물 전극의 미세 구조를 조사하고 미세 구조와 산

소발생 반응과의 관계에 대해서도 규명하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 전극 제작

대부분의 루테늄 산화물 피복 티타늄 전극은 탈지 및 산세된 티타늄 전극 표면 위에 루테늄 염화물 ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )을 입힌 뒤 건조·열분해의 과정을 거쳐 제작된다.<sup>4,5)</sup>

티타늄 전극은 시판되는 상용의 판재 형태의 티타늄을 아세톤으로 탈지하고 80°C, 1:3 염산에서 90초간 에칭한후 mg 단위까지 정확히 무게를 달아 준비한다.

루테늄 염화물 용액은 Jansen사의  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=3\sim4$ )를 적당한 용매에 용해시켜 준비하였는데, 용매에 따른 차이를 알아보기 위하여 대표적인 용매로 알려진 묽은 HCl, n-butanol, Iso-propyl alcohol을 용매로 사용하였다.<sup>6~8)</sup> 묽은 염산의 경우 20% HCl에 0.435M 루테늄 염화물을, n-butanol 경우는 94vol% n-butanol+6vol% HCl인 용액에 0.6M 루테늄 염화물을, Iso-propyl alcohol 에는 2wt% 루테늄 염화물을 용해시켰다. 또한 경제성 및 산화물 피막과 티타늄 모재간의 접합력을 높이기 위한 혼합 산화물 전극은 Ti 전극 위에  $\text{TiCl}_3 + \text{RuCl}_3$  혼합 염화물을 여러 비율로 입히고 열분해의 과정을 거쳐 혼합 산화물 전극을 제작하여 산소발생에의 특성을 조사하였다.

준비된 Ti 전극위에 루테늄 염화물 용액을 침지 혹은 붓칠 등의 방법으로 바르고 80°C 건조기 내에서 용매가 건조될 때까지 건조시킨 후 대기 분위기의 노에서 350°C, 10분간 예비 산화시킨 다음 무게를 측정하고 이상의 과정을 반복 수행하여 여러 무게의 루테늄 산화물이 입혀지도록 하였다. 이 과정을 거친 전극은 최종 열분해를 하여 완성되는데 일반적으로 전극에 입힌 루테늄 염화물을 산화물로 열분해할 때의 온도는 350~550°C 사이이므로<sup>5)</sup> 이 연구에서도 열분해 온도를 450°C로 하고 열분해 시간은 1시간

으로 하여 전극을 제작하였다.

### 2.2 실험 방법

루테늄 산화물 피복 티타늄 전극의 산소발생 반응을 금속 전해채취의 양극반응으로 이용할 수 있는지를 알기 위하여, 실험 용액으로는 아연 전해액과 조성이 유사한 1M  $\text{ZnSO}_4 + 1\text{M H}_2\text{SO}_4$  용액을 사용하였으며 동전위 양분극 곡선 및 교류 임피던스 등을 측정하여 산소발생 거동을 조사하였다. 이때 사용된 전해조는 EG&G PAR사의 flat cell이었으며 대극으로는 백금전극, 기준 전극으로는 Ag/AgCl 전극(0.222V vs. SHE)을 사용하였다. 포오넨시오스타트(Potentiostat)는 EG&G PAR M273을 사용하여 각 용액에서 정지 전위로부터 2,000mV까지 1mV/sec의 주사속도로 동전위 양분극 곡선을 측정하였다. 교류 임피던스 측정은 EG&G사의 5208 Lock-In Amplifier를 사용하여 진폭 5mV의 조건으로 0.01~10000Hz의 주파수 범위에서 실시하였으며 교반은 초음파를 이용하였다. 실험은 상온의 정지 용액내에서 수행되었다. 아울러 기존 공정의 양극 재료인 Pb-0.5Ag 전극의 양분극 거동도 측정하여 루테늄 산화물 전극과 비교하였다.

## 3. 실험 결과

루테늄 산화물 피복 티타늄 촉매 전극의 산소발생 반응에 대한 양분극 특성을 알아보기 위해 전극의 제작 조건에 따른 전극의 양분극 거동을 조사하고 비교하였다. 즉 전극의 제작시 피복 산화물내의 루테늄 산화물의 함량과 루테늄 산화물의 피복량을 변화시키며 이에 따른 전극의 산소발생 거동을 동전위 양분극 곡선등을 측정하여 알아 보았다.

### 3.1 $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ 혼합산화물 전극의 $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ 비에 따른 양분극 거동

경제성 및 Ti 모재와의 결합력을 높이기 위하여  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{RuO}_2$ 의 비율을 변화시킨 혼합 산화물을 입힌 전극의 산소발생 거동을 동전위 양분극 곡선을 측

정하여 조사하였다. 양극반응이 산소발생일 경우 Fig. 1에 도시한 것과 같은 거동을 보였다. 그림에서 점선으로 표시한 곡선은 기존의 양극재료인 Pb-0.5 Ag 전극의 산소발생 거동을 나타낸 것인데 이 전극에서의 산소발생은 약 1900mV 부근에서 시작되었으며 아연 전해채취에 요구되는 전류밀도인 300 A/m<sup>2</sup>에서의 전위는 2V를 훨씬 상회함을 알 수 있다. 이에 비해  $RuO_2 + TiO_2$  혼합산화물 전극의 산소발생 전위는 1200~1250mV 정도로 납 합금 전극에 비해 0.6V 이상 낮았으며 300A/m<sup>2</sup> 전류밀도에서의 전위도 1450~1800mV 정도로 납 합금 전극에 비해 크게 낮음을 알 수 있었다. 그리고 혼합산화물 전극에서도  $RuO_2$ 의 함량이 높아질수록 산소발생 전위가 낮아지며 300A/m<sup>2</sup> 때의 과전압도 크게 낮아져 순수한  $RuO_2$ 만 피복된 전극에서는 납 합금 전극에 비해 양극 과전압을 0.6V이상 감소시킬 수 있었다. 이와 같은 결과로부터  $RuO_2 + TiO_2$  혼합산화물 전극에서의 산소발생은 산화물중  $RuO_2$ 의 함량이 높을수록 많이 발생하며 이는 전극 표면에서 물을 분해하여 산소발생을 일으킬 수 있는  $RuO_2$  활성점이 많기 때문인 것으로 생각되었다.

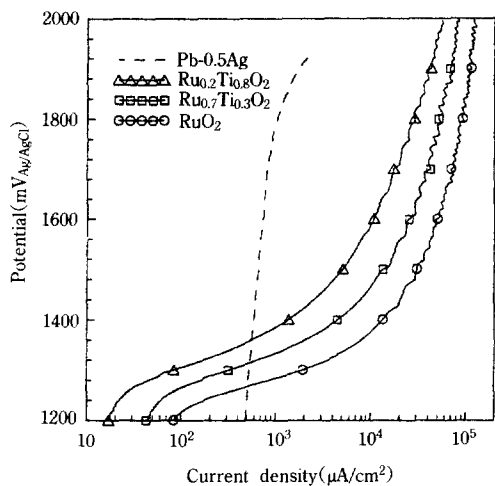


Fig. 1. Oxygen evolution behavior of the coated titanium anodes with  $RuO_2/TiO_2$  ratio.(solution : 1 M  $ZnSO_4 + 1M H_2SO_4$ )

### 3.2 전극의 $RuO_2$ 피복량에 따른 양분극 거동

$RuO_2 + TiO_2$  혼합산화물 전극에서의 산소발생은 산화물중  $RuO_2$ 의 함량이 높을수록 많이 발생하였으므로 순수한  $RuO_2$ 만을 전극에 피복할 때 피복량, 즉 루테늄 산화물 두께에 따른 양분극 거동을 역시 산소발생과  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  산화에 대해서 조사하였다. 이때 Ti 전극에서의  $RuO_2$  피복량은 0.05에서 0.75 mg/cm<sup>2</sup> 범위에서 입혔으며 루테늄 염화물 용액의 용매로는 묽은 염산, n-butanol, Iso-propyl alcohol을 사용하여 전극을 만들어 루테늄 염의 용매에 따른 차이도 아울러 알아 보았다.

순수한  $RuO_2$ 만을 입혔을 때, 피복량에 따른 전극의 산소발생 거동은 산화물 피복량에 관계없이 산소발생이 시작되는 전위는 차이를 보이지 않았으나 일정 전위에서는 산화물의 피복량(두께)이 커지면 산화전류가 많이 흘렀다.<sup>9)</sup> 이를 일정 전위에서  $RuO_2$  피복량에 대한 산소발생 전류 즉 발생량으로 도시하면 Fig. 2와 같다.  $RuO_2$  피복량이 증가할수록 산소발생량이 거의 직선적으로 증가하였다. 이와 같은 현상은 대개의 전극 반응이 전극 표면에서만

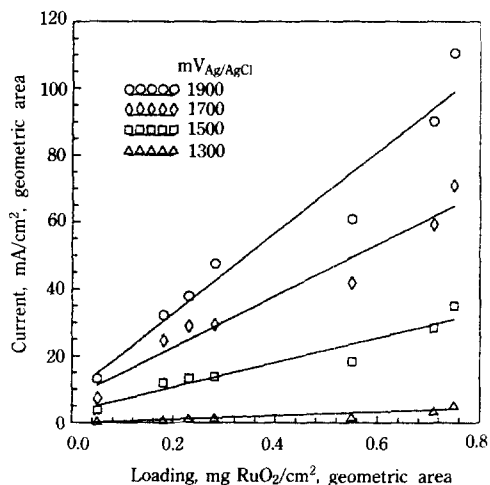


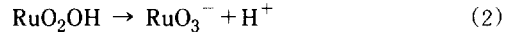
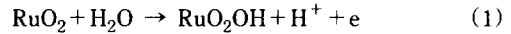
Fig. 2. Oxygen evolution currents vs. the  $RuO_2$  loading at Ti electrodes.(solution : 1M  $ZnSO_4 + 1M H_2SO_4$ )

일어난다는 관점으로는 설명이 불가능하다. 즉  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  혼합 산화물 전극에서  $\text{RuO}_2$  함량이 높은 전극이 산소발생량이 많은 이유를 전극 표면에 존재하는  $\text{RuO}_2$  활성점이 많기 때문인 것으로 설명했는데 이러한 관점으로는 피복량 증가에 따라 산소발생량이 직선적 증가를 보이는 것을 설명할 수 없다. 이를 설명하려면 다른 관점에서 접근해야 할 것이다.

## 4. 고찰

### 4.1 산소발생 반응기구

앞의 결과에서 산소발생 반응은 전극의 제작 조건에 상당히 민감함을 알 수 있었다. 이와 같은 결과를 설명하기 위해서는 우선 산소발생의 반응 기구를 고찰해 볼 필요가 있다. 이에 대해서는 많은 연구자들에 의해서 연구되었다.<sup>10)</sup> 이들이 제안한 기구중 산성 용액에서  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  같은 산화물 전극에서의 산소발생 기구로서 제안한 것들중 대표적인 것은 Bockris와 Krasil'shchikov 등에 의해 제안된 것이다.<sup>11, 12)</sup> 이 기구들의 공통적인 것은 물 분자가 표면 활성점에서  $\text{MO}_2\text{-OH}$  그룹을 형성하고 이것이 분해된다고 가정하는 것이며, 차이점은 표면 OH 그룹의 분해가 전기화학적으로 분해되느냐 혹은 화학적으로 분해되느냐 하는 것과 분해 단계를 한 단계로 가정할 것인가 혹은 두 단계로 가정할 것인가 하는 것이다. 이들중 어떤 기구가  $\text{RuO}_2$  전극에 부합할 것인가를 알아보기 위해 각 기구의 OH그룹 분해 반응들에서 제안된 타펠 기울기 값과 앞절의  $\text{RuO}_2$  전극의 산소발생 분극 곡선에서 측정된 타펠 기울기 값인 0.06V/dec.와 비교하였다. 그 결과 'Krasil'shchikov path'에서 제안한 OH그룹 분해 반응에서의 타펠 기울기가 일치하였다. 따라서  $\text{RuO}_2$  전극에서의 가장 가능성 높은 산소발생 반응 기구는 Krasil'shchikov에 의해 제안된 기구라고 예상되었다. 이 반응 기구를  $\text{RuO}_2$  전극에 대해서 정리하면 다음과 같다.



위의 4단계중 (2) 반응 단계가 타펠 기울기로 보아 유효 단계로 예상된다. 이때 중간 단계에 형성될 것으로 보이는  $\text{RuO}_3$ 의 존재는 Khanova, Rozental 등이 산소 동위원소를 이용하여 밝혔으므로,<sup>13, 14)</sup> 이 기구는 상당히 가능성 높은 기구로 생각된다. 따라서 이 반응 기구로 보면 전극 표면에  $\text{RuO}_2$ 가 많으면 물이 분해될 수 있는 자리가 많아져서 그만큼 산소발생량이 많아진다고 볼 수 있다. 이와 같은 반응기구에 대한 고찰로써  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  혼합산화물 전극에서의 산소발생이 산화물중  $\text{RuO}_2$ 의 함량이 높을수록 많이 발생한 결과를 설명할 수 있다. 즉 산화물내의  $\text{RuO}_2$  함량이 높을수록 전극 표면에서 물을 분해하여 산소발생을 일으킬 수 있는  $\text{RuO}_2$  활성점이 많기 때문인 것으로 볼 수 있다.

### 4.2 루테늄 산화물 전극의 표면 형상

앞에서는 표면에 존재하는 활성점의 많고 적음으로 산소발생의 많고 적음을 설명하였다. 그러나 이로서는 루테늄 산화물의 피복량 증가에 따른 산소발생량의 증가를 설명할 수 없었다. 이를 설명하기 위하여 우선 전극의 표면 형상을 광학현미경으로 관찰하였다.

Photo. 1의 (a)가 가장 일반적인 루테늄 산화물 피복 전극의 표면 형상이다. 비교적 큰 균열이 매우 잘 발달된 형태의 표면 형상을 보이고 있다. 이와 같은 균열은 루테늄 염화물 용액의 용매에 있는 수분이 건조와 열분해 과정 동안에 빠져 나가기 때문에 발생하는 것으로 알려져 있다.<sup>5)</sup> 따라서 산화물의 두께가 증가하면 이런 균열이 더 많아지고 깊어져서 실질적인 전극 표면적이 증가할 것으로 생각되었다. 그러나 이런 균열은 전극 제작 과정에서 건조 및 열분해시 티타늄 모재위에 임하는 루테늄 염화물층

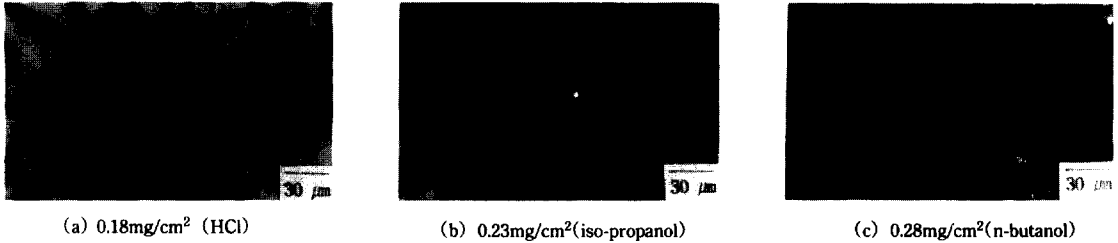


Photo. 1. Micrographs showing thermally prepared cracked surfaces of RuO<sub>2</sub>/Ti electrodes.

의 수분이 증발하며 생긴다고 알려져 있다. 따라서 루테늄 염화물 용액을 만들 때 용매로서 묽은 염산 대신에 비수성인 n-butanol과 Iso-propyl alcohol을 사용하여 용액을 만들고 이를 이용하여 전극을 제작하고 표면 형상을 관찰하였다. Photo. 1의 (b)와 (c)가 그 결과이다. 루테늄 염화물 용액의 용매로 묽은 염산을 사용한 전극(Photo. 1의 (a))에 비해 비수성 용매를 사용한 전극(Photo. 1의 (b)와 (c))의 경우에 루테늄 염화물의 피복량이 더 많았음에도 균열 정도가 매우 작았다. 그럼에도 불구하고 산소 발생량은 더 많았다. (Fig. 3 참조) 따라서 균열의 많고 적음과 전극의 실제 표면적과는 아무 관계가 없음이 판명되었다.

이번에는 보다 세밀한 표면 형상을 알아보기 위해 주사전자현미경으로 Photo. 1(a)에서 △ 표시한 면을 고배율로 관찰하였다. Photo. 2와 같이 미세한 결정립 사이로 세공이 존재하는 표면이 관찰되었다. 사진에서 관찰된 세공의 크기는 수십 Å 이상으로 보이며 이 세공내로 용액이 들어가 세공 내부에서도 산소발생이 일어날 것으로 예상되었다. 이런 예상대로라면 전극에 루테늄 산화물 피복량이 증가함에 따라 세공의 깊이와 세공에 의한 전극의 실질 표면적도 증가할 것이다. 이를 확인하기 위하여 루테늄 산화물 피복량에 따른 전극의 실질 표면적을 측정하였다.

### 4.3 루테늄 산화물 피복량에 따른 전극의 실질 표면적

Photo. 2에서 보듯이 루테늄 산화물 피복 전극은

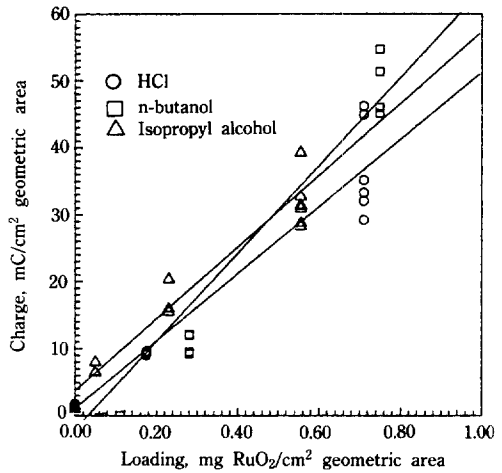


Fig. 3. Voltammetric charge correlated with loading for RuO<sub>2</sub>/Ti electrodes.



Photo. 2. SEM micrograph showing micro-pore structure of RuO<sub>2</sub>/Ti electrode before oxidation reaction.

다공성 구조를 가지고 있다. 이런 구조를 갖는 전극의 실질 표면적을 측정하는 방법으로는 BET법, 볼타메트릭 충전법, 아연이온흡착(ZIA)법 등이 있다. BET법이 가장 대표적인 표면적 측정법이나 이 방법은 이 연구에서 사용한 것과 같은 판형의 전극

에는 적용이 불가능하므로 이 연구에서는 주로 볼타메트릭 충전법과 아연 이온 흡착법(ZIA)을 사용하여 전극의 실질 표면적을 측정하였다.

볼타메트릭 충전법은 Burke 등에 의해 개발되었는데<sup>15,16)</sup> 1M 황산 용액에서 50~1000mV 전위 구간을 20mV/sec의 주사속도로 왕복시켜 그때의 전하량을 측정하는 것으로 흐른 전하량이 작용면적에 비례한다는 결과에 의한 방법이다. ZIA 법은 Kozawa, O'Grady 등에 의해 확립된 방법인데<sup>8,17,18)</sup> 묽은 아연 용액(0.5M NH<sub>4</sub>Cl+0.001M ZnO)에 전극 시편을 담그어 12~16시간 이상 경과하여 Zn 이온의 표면 흡착이 평형 상태에 도달했을 때, 용액의 아연 농도 변화로부터 표면적을 측정하는 방법이다.

Fig. 3이 0.05~0.75mg/cm<sup>2</sup> 범위의 RuO<sub>2</sub> 피복량을 갖는 전극에 대한 볼타메트릭 충전법으로 측정된 전하량과의 관계를 도시한 결과이다. 전극의 RuO<sub>2</sub> 피복량, 즉 두께가 증가함에 따라 전하량이 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 또한 ZIA법으로 측정된 루테늄 산화물 전극의 표면적을 나타낸 Fig. 4에서도 RuO<sub>2</sub> 피복량이 증가함에 따라 표면적도 직선적으로 증가하였다. Fig. 5는 볼타메트릭 충전법에 의한 전하량과 ZIA법에 의한 표면적의 관계를 도시한 것인데 거의 원점을 지나는 1차식이 성립함을 알 수 있다.

이상의 전극의 실질 표면적 측정으로부터 전극의 표면적은 루테늄 산화물의 피복량에 직선적인 비례 관계를 보이므로 전극의 루테늄 산화물 피복량이 커지면 그 만큼 전극 면적이 증가하여 산소발생량이 많아짐을 알 수 있었다. 또한 Fig. 5의 결과로부터 비교적 단순한 볼타메트릭 충전법으로도 실질 표면적을 측정할 수 있었다. ZIA 표면적은 아연 이온이 이온 교환에 의해 흡착되는 면적을 나타내므로 흡착 이온들의 산화 환원에 관계되는 볼타메트릭 충전(voltammetric charge)양과 일치하는 것이라 생각된다. 그리고 산소 발생을 촉진하는 것은 이러한 활성점의 존재라고 볼 수 있다. 그러나 ZIA 표면적 전체에서 산소발생이 일어난다고 보기는 어렵다.

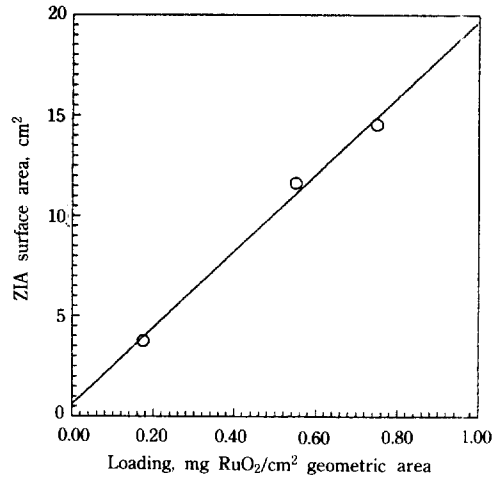


Fig. 4. Real surface area measured by zinc ion adsorption correlated with loading for RuO<sub>2</sub>/Ti electrodes.

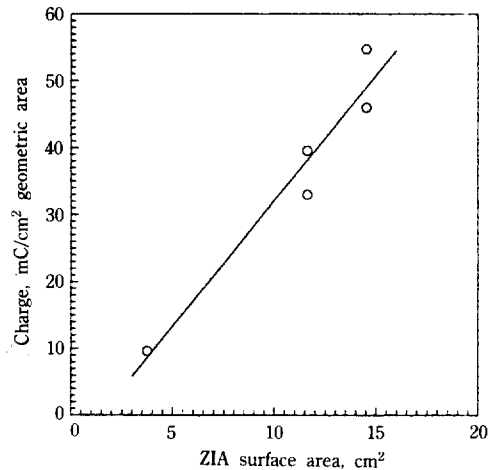


Fig. 5. Real surface area measured by zinc ion adsorption correlated against voltammetric charge for RuO<sub>2</sub>/Ti electrodes.

이를 확인해 보기 위하여 RuO<sub>2</sub> 피복량이 다른 전극들에서 교류 임피던스 측정 실험을 하였다. 결과가 Fig. 6(a)에 나타나 있다. 전극의 산화물층이 두꺼울수록 복소 평면상의 반원의 크기는 감소하였다. 또한 초음파로 용액을 교반시키기도 하였으나 영향은 없었다. 동일 용액 조성(1M ZnSO<sub>4</sub>+1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 및 동일 과전압(1500mV)에서의 이와 같은 결과는

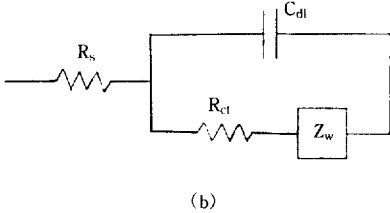
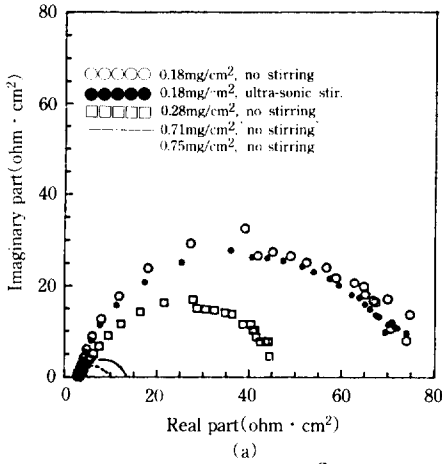


Fig. 6. (a) The variation of impedance with RuO<sub>2</sub> loading and (b) the equivalent circuit on RuO<sub>2</sub>/Ti electrode for oxygen evolution reaction in 1M ZnSO<sub>4</sub> + 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 1500mV(vs. Ag/AgCl).

전극 반응을 Fig. 6(b)와 같은 가장 단순한 Randle 회로로 보았을 때 복소 평면상의 허수부의 최대치, 즉 반원의 정점에서 주파수( $\omega$ )와 전하이동 저항( $R_{ct}$ ), 이중층 정전용량( $C_{dl}$ )는 다음의 관계식으로 표현된다.<sup>19)</sup>

$$\omega = 1/(R_{ct} \cdot C_{dl}) \quad (5)$$

위의 관계식으로부터 전극의 RuO<sub>2</sub> 피복량의 증가는 전하 이동(charge transfer) 저항( $R_{ct}$ )의 감소를 가져 오고 이는 다시 이중층 정전용량( $C_{dl}$ ) 증가로 볼 수 있으며, 이중층 정전용량은 반응 면적과 비례한다고 볼 수 있다. Fig. 7에 전극의 RuO<sub>2</sub> 피복량과 이중층 정전용량과의 관계를 나타내었는데 거의 직선에 가까운 관계를 보였다. 이로부터 산소발생은 전극의 겉보기 표면에서만 일어나는 것이 아니라 산화물층 내부의 RuO<sub>2</sub> 표면에서도 일어난

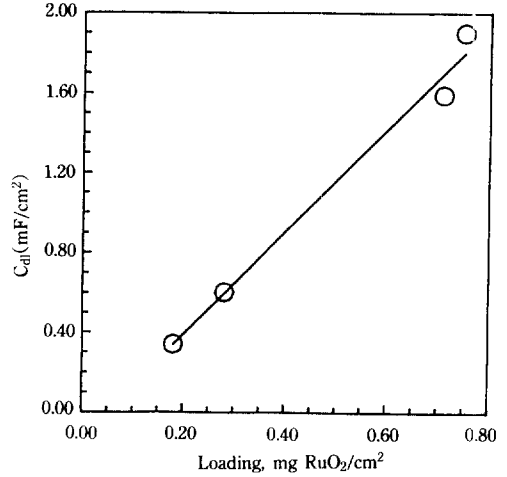


Fig. 7. Plot of  $C_{dl}$  vs. RuO<sub>2</sub> loading on Ti electrode.

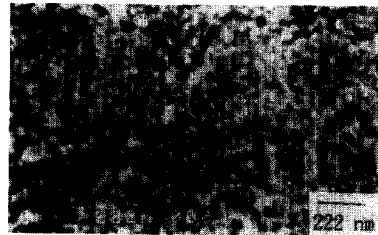


Photo. 3. SEM micrograph showing micro-pore structure of RuO<sub>2</sub>/Ti electrode after oxygen evolution reaction for 3 hours.

다는 것을 알 수 있었다. 이를 다시 확인하기 위하여 주사전자현미경으로 표면 형상을 조사하였다.

산소발생 반응을 여러 시간 시킨 후의 전극 표면 형상을 주사전자현미경으로 조사하였다. Photo. 3은 산소발생 반응을 3시간 시킨 후의 전극 표면 형상이다. 산소발생이 3시간 가량 진행됨에 따라 전극 표면에 미세한 균열이 발생함을 관찰할 수 있었다. 이 균열은 산화물 내부에서의 산소발생에 의한 균열로 생각되었다. 따라서 루테튬 산화물 피복 티타늄 전극을 산소발생 반응에 사용하는 것은 전극 수명의 관점에서 보면 바람직하지 않으나 전극의 겉보기 면적에 비해 매우 큰 작용 면적을 보이므로 피복된 산화물의 기계적, 화학적 안정성을 높일 수 있는 첨가제나 피복 방법을 개발하면 매우 효과적으로

산소발생 반응을 일으킬 수 있는 전극이 될 것으로 보였다.

## 5. 결 론

TiO<sub>2</sub> + RuO<sub>2</sub> 혼합산화물 피복 티타늄 전극의 산성 용액에서의 산소발생 거동에 관한 연구로부터, 산소발생 과전압은 전극 표면에 존재하는 RuO<sub>2</sub> 활성점의 수와 전극의 실질 반응 표면적이 증가함에 따라 크게 감소함을 알았다. 즉 RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> 혼합 산화물 전극에서 RuO<sub>2</sub>의 비율이 높을수록 전극 표면에 존재하는 활성점이 많아져서 산소발생 과전압이 크게 낮아지며, 같은 산소발생 과전압을 갖는 동일 조성의 전극에서는 전극에 피복된 RuO<sub>2</sub>의 양에 따라 산소발생량이 직선적으로 증가하였다. 이와 같은 전극의 RuO<sub>2</sub> 피복량에 따른 산소발생량 증가는 산화물 전극이 미세 기공 조직을 갖기 때문으로 산화물 피복량이 커질수록 기공의 발달로 인한 실질 표면적이 증가하고 산소발생 반응도 전극 표면 뿐아니라 기공 내부에서도 일어나기 때문인 것으로 조사되었다.

## 후 기

이 연구는 한국과학재단의 목적기초연구비 지원에 의한 것의 일부임을 밝히며 한국과학재단의 연구 지원에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. A. Nidola, *Electrodes of Conductive Metallic Oxides-Part B*, ed. by S. Trasatti, 627, Elsevier Scientific Publishing Company (1981).
2. H. B. Beer, British Patent, 6490/67 (1976).
3. J. Augustynski, L. Balsenc and J. Hinden, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1093 (1978).
4. S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, Vol. 29, No. 11, 1503 (1984).
5. S. Trasatti and G. Lodi, *Electrodes of Conductive Metallic Oxides-Part A*, ed. by S. Trasatti, 301, Elsevier Scientific Publishing Company (1981).
6. D. Galizzioli, F. Tantardini and S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.*, **4**, 57 (1974).
7. G. Lodi, C. Bigli and C. De Asmundis, *Mater. Chem.*, **1**, 177 (1976).
8. W. O'Grady et al., *Electrocatalysis*, ed. by B. W. Breiter, The Electrochemical Society Soft-bound Proceedings Series (1974).
9. L. D. Burke, O. J. Murphy and J. F. O'Neil, *J. Electrochem. Soc.*, **81**, 391 (1977).
10. S. Trasatti and G. Lodi, *Electrodes of Conductive Metallic Oxides-Part B*, ed. by S. Trasatti, 521, Elsevier Scientific Publishing Company (1981).
11. J. O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, **24**, 817 (1956).
12. A. I. Krasil'shchikov, *Zh. Fiz. Khim.*, **37**, 273 (1963).
13. L. A. Khanova et al., *Electrokhimiya*, **10**, 1098 (1974).
14. K. I. Rozental and V. I. Veselovskii, *Zh. Fiz. Khim.*, **35**, 2670 (1961).
15. L. D. Burke and O. J. Murphy, *J. Electroanal. Chem.*, **96**, 19 (1979).
16. A. M. Feltham and M. Spiro, *Chemical Reviews*, **71**, 2, 177 (1971).
17. A. Kozawa, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 7, 552 (1959).
18. A. Kozawa and T. Takai, *Surface Electrochemistry; Advanced Methods and Concepts*, ed. by T. Takamura and A. Kozawa, Japan Scientific Societies Press, Japan (1978).
19. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methodes*, 316, John Wiley & Sons (1980).